

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-009290

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 29/786  
H01L 21/363  
H01L 21/365  
H01L 51/00  
H01L 21/336

(21)Application number : 2000-185816

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.2000

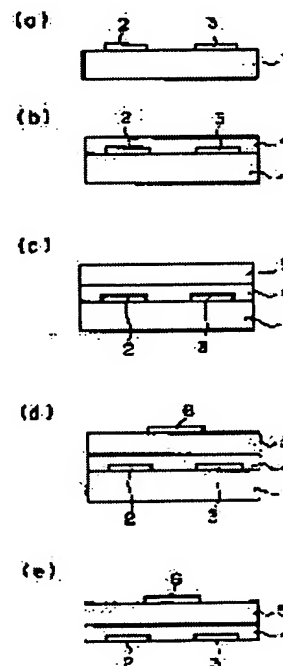
(72)Inventor : HORIUCHI KAZUNAGA  
OKADA KOSHO  
MARUYAMA TATSUYA  
MIYAHARA TOMOKO  
SHIMIZU MASAOKI

## (54) MANUFACTURING METHOD OF ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT AND ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT MANUFACTURED BY THE METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method for an organic electronic element which enables to obtain a high-performance organic electronic element by improving the orientability of an organic compound and to impart characteristics such as lightweight and high flexibility to the obtained organic electronic element, and an organic element manufactured by the manufacturing method.

**SOLUTION:** This manufacturing method for an organic electronic element comprises an electrode formation process in which a substrate 1 with organic molecules as a precursor of an organic semiconductor layer has a good orientation surface is chosen selectively, and a source electrode 2 and a drain electrode 3 are formed on the surface of the substrate 1, a semiconductor film formation process that an organic semiconductor layer 4 which consists of a good orientation film of the organic molecules is formed on the surface of the substrate 1 making contact with these electrodes 2 and 3, an insulation layer formation process for forming an insulation film 5 on the organic semiconductor film 4, and a gate electrode formation process for forming a gate electrode 6 on the insulation film 5. By these processes, an organic electrode element is produced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-9290

(P2002-9290A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 29/786		H 0 1 L 21/363	5 F 0 4 5
21/363		21/365	5 F 1 0 3
21/365		29/78	6 1 8 B 5 F 1 1 0
51/00		29/28	
21/336		29/78	6 2 6 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-185816(P2000-185816)

(22) 出願日 平成12年6月21日 (2000.6.21)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 堀内 一永

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 岡田 興昌

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

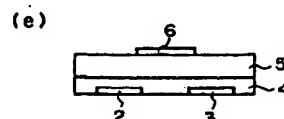
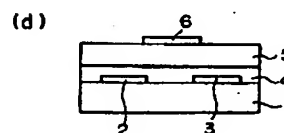
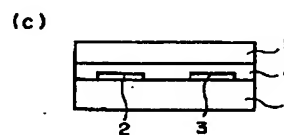
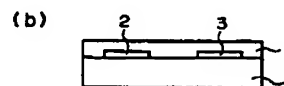
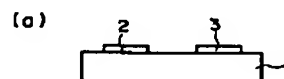
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子

(57) 【要約】

【課題】 有機化合物の配向性を良好にさせることで、高性能な有機電子素子を得ることができ、さらには得られる有機電子素子に、軽量で柔軟性に富む等の優れた特性を付与させることも可能な有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子を提供すること。

【解決手段】 有機半導体膜前駆体としての有機分子が選択的に良配向性を示す表面を有する基板1を選択し、基板1表面にソース電極2およびドレイン電極3を形成する電極形成工程と、これら両電極2、3に接触するように、基板1表面に前記有機分子の良配向性膜からなる有機半導体膜4を形成する半導体膜形成工程と、有機半導体膜4上に絶縁性膜5を形成する絶縁性膜形成工程と、該絶縁性膜5上にゲート電極6を形成するゲート電極形成工程と、を備えることを特徴とする有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機半導体膜ないし有機導電性膜前駆体としての有機分子が選択的に良配向性を示す表面を有する基板を選択し、該基板表面にソース電極およびドレイン電極を形成する電極形成工程と、  
これら両電極に接触するように、前記基板表面に前記有機分子の良配向性膜からなる有機半導体膜ないし有機導電性膜を形成する半導体膜等形成工程と、  
該有機半導体膜ないし有機導電性膜上に絶縁性膜を形成する絶縁性膜形成工程と、  
該絶縁性膜上にゲート電極を形成するゲート電極形成工程と、を備えることを特徴とする有機電子素子の製造方法。

【請求項2】 前記基板として、表面に高分子薄膜を形成した基板を用いることを特徴とする請求項1に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項3】 前記有機分子が、有機単結晶であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1に記載の有機電子素子の製造方法であって、  
さらに、前記基板の表面に形成されたソース電極、ドレイン電極、有機半導体膜ないし有機導電性膜、絶縁性膜、およびゲート電極からなる有機電子素子を、前記基板から引き剥がす引き剥がし工程を備えることを特徴とする有機電子素子の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1に記載の有機電子素子の製造方法により製造されたことを特徴とする有機電子素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた、電界効果トランジスタとして利用可能な有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機化合物の中には、半導体的性質を示すものが多く知られている。そのような有機化合物としては、例えば、フタロシアニンに代表される低分子化合物、ポリチオフェンに代表されるような $\pi$ -共役系高分子、および該 $\pi$ -共役系高分子と骨格が同じであるが繰り返し単位数の少ないチオフェンオリゴマーに代表される $\pi$ -共役系オリゴマー等が挙げられる。かかる有機化合物は、無機半導体と同様に、価電子帯、伝導帯およびこれらを隔てる禁制帯からなるバンド構造を形成しているものと考えられ、化学的方法、電気化学的方法および物理的方法等により価電子帯から電子を引き去ったり

(酸化)、または伝導帯に電子を注入したり還元すること(すなわち、「ドーピング」)によって、電荷を運ぶキャリアを生じるものと説明されている。このような半

導体的性質から、これら有機化合物を様々な素子に適用することができ、これまでにいくつかの報告がなされている。

【0003】具体的には、ポリアセチレンを用いたショットキー接合素子(J. Appl. Phys. 52巻、869頁、1981年、および特開昭56-147486号公報等)、ポリピロール系高分子を用いたショットキー接合素子(J. Appl. Phys. 54巻、2511頁、1983年、および特開昭59-63760号公報等)が知られている。また、無機半導体であるn型CdSとp型ポリアセチレンとを組み合わせたヘテロ接合素子が報告されている(J. Appl. Phys. 51巻、4252頁、1980年)。有機半導体同士を組み合わせた接合素子としては、p型およびn型ポリアセチレンを用いたpnホモ接合素子が知られている(Appl. Phys. Lett. 33巻、18頁、1978年)。更に、ポリピロールとポリチオフェンからなるヘテロ接合素子(Jpn. J. Appl. Phys. 24巻、L553頁、1985年)、ポリアセチレンとポリN-メチルからなるヘテロ接合素子ピロール(J. Appl. Phys. 58巻、1279頁、1985年)も知られている。

【0004】また、最近では有機半導体を電界効果トランジスタの活性層に適用する試みがなされ、ポリアセチレンを用いたもの(J. Appl. Phys. 54巻、3255頁、1983年)、ポリ(N-メチルピロール)を用いたもの(Chem. Lett. 863頁、1986年、ポリチオフェンを用いたもの(Appl. Phys. Lett. 49巻、1210頁、1986年)、金属フタロシアニン類を用いたもの(Chem. Phys. Lett. 145巻、343頁、1988年、チオフェンオリゴマーを用いたもの(Solid State Comm. 72巻、381頁、1989年)等が知られている。

【0005】ここで、電界効果トランジスタについて、まずポリチオフェンを用いたものを例に説明する。図11にポリチオフェンを活性層に用いた従来の電界効果トランジスタの断面図を示す。ここで、91はポリチオフェン膜からなる活性層、92は金膜からなるソース電極、93は金膜ドレイン電極、94はゲート絶縁性膜となるシリコン酸化膜、95はゲート電極兼基板であるn形のシリコンウエハ、96はシリコンウエハとオーミック接合を取るための電極である。このポリチオフェンを活性層に用いた電界効果トランジスタは、以下のようにして製造される。

【0006】n形のシリコンウエハ95の表面に熱酸化膜または自然酸化膜であるシリコン酸化膜を従来法により形成し(このシリコン酸化膜は、シリコンウエハ95の両面に形成され、一方が絶縁性膜としてのシリコン酸化膜94となる)、この上に通常の光リソグラフィー法

あるいはエッチング法によりソース電極 92 およびドレイン電極 93 となる金膜のパターンを形成し、これら両電極 92、93 上および両電極 92、93 間に、活性層 91 となるポリチオフェン膜を電界重合法により形成する。シリコンウエハ 95 とオーミック接合を取るための電極 96 は、シリコンウエハ 95 における、ソース電極 92、ドレイン電極 93 および活性層 91 を形成した側と反対側の面に形成されたシリコン酸化膜を剥離し、Ga-In 合金を塗布することにより形成する。従来の電界効果トランジスタの有機半導体からなる活性層の形成方法として、上記の電界重合法の他に、真空蒸着法、イオンクラスタービーム法 (ICB 法)、スピコート法、ラングミュア・プロジェクト法 (LB 法) などが報告されている。

【0007】次に、電界効果トランジスタについて、オリゴチオフェンを用いたものを例に説明する。図 12 にオリゴチオフェンを活性層に用いた電界効果トランジスタの断面図を示す。ここで、101 はオリゴチオフェン膜からなる活性層、102 は金膜からなるソース電極、103 は金膜からなるドレイン電極、104 はゲート絶縁性膜となるシリコン酸化膜、105 はゲート電極兼基板である n 形のシリコンウエハ、106 はシリコンウエハとオーミック接合を取るための電極である。このオリゴチオフェンを活性層に用いた電界効果トランジスタは、以下のようにして製造される。

【0008】n 形のシリコンウエハ 105 の表面に熱酸化膜または自然酸化膜であるシリコン酸化膜 104 を従来法により形成し (このシリコン酸化膜は、シリコンウエハ 105 の両面に形成され、一方が絶縁性膜としてのシリコン酸化膜 104 となる)、この上に活性層 101 となるオリゴチオフェン膜を真空蒸着法で形成する。次に、活性層 101 の上に通常の光リソグラフィ法あるいはエッチング法によりソース電極 102 およびドレイン電極 103 となる金膜のパターンを形成する。シリコンウエハ 105 とオーミック接合を取るための電極 106 は、シリコンウエハ 105 における、ソース電極 102、ドレイン電極 103 および活性層 101 を形成した側と反対側の面に形成されたシリコン酸化膜を剥離し、Ga-In 合金を塗布することにより形成する。従来の有機半導体を用いた電界効果トランジスタは、何れも上記 2 つのうちのどちらかの方法によって製造されている。

【0009】次に、ポリチオフェンを活性層に用いた電界効果トランジスタを例に、その動作について、図 11 を用いて説明する。ソース電極 92 とドレイン電極 93 との間に電圧をかけると、活性層 91 を通してソース電極 92 とドレイン電極 93 との間に電流が流れる。この時、シリコン酸化膜 (絶縁性膜) 94 により活性層 91 と隔てられたゲート電極となるシリコンウエハ 95 に電圧を印加すると、電界効果によって活性層 91 の電導度

を変えることができ、従って、ソース電極 92・ドレイン電極 93 の電流を制御することができる。これはシリコン酸化膜 94 に近接する活性層 91 内の蓄積層の幅がシリコンウエハ 95 に印加する電圧によって変化し、実効的な正のキャリアからなるチャネル断面積が変化するためであると考えられている。

【0010】有機分子を用いて活性層を形成する場合、その配向性が問題となる。ここで基板に対する有機分子の配向性に関して説明する。例えば文献 (Thin Solid Films, 151, L109 (1987)、化学工業、11月号、31~36 ページ (1989)) に示されているように、銅フタロシアニン分子は、石英ガラス基板表面では分子面が基板に対して垂直になるように配向することが、X 線回折測定によって明らかにされている。また、KCl 上には分子面が基板に対して平行になるように配向する。

【0011】図 4 は、銅フタロシアニンを石英ガラス表面に蒸着し、X 線回折測定を行った結果である (図 4 は、後述の実施例のデータであるが、本発明が当該性質を利用したものであることに鑑み、かかる図面を流用して説明する。)。図 4 によれば、上記文献で示されている内容を裏付けるように、石英ガラス表面では、6.8 度付近に鋭いピークが観測され、銅フタロシアニンは分子面を石英ガラス表面に対して略垂直に配向していることが分かる。

【0012】また、図 5 は配向処理等を施していない PMMA 基板表面に銅フタロシアニン蒸着し、図 4 における同様の測定条件で X 線回折測定を行った結果である (図 5 は、後述の比較例のデータであるが、本発明が既述の如く配向性を利用したものであることから、配向性の無いものの例として、かかる図面を流用して説明する。)。図 5 によれば、ピークは全く観測されず、分子が配向していないことが分かる。

【0013】ポリテトラフルオロエチレンやポリイミドの配向膜表面では、銅フタロシアニンは蒸着によって配向膜を形成する。図 13 にポリテトラフルオロエチレンの配向膜表面における銅フタロシアニンの分子の偏向吸収スペクトル測定の結果を示す。図 11 において、①のグラフは、分子面がラビング方向 (配向膜の配向方向) に対して垂直であるときの吸収スペクトルであり、②のグラフは、ラビング方向に対して平行であるときの吸収スペクトルである。このグラフから、配向膜の配向方向に対して銅フタロシアニンの分子面が垂直になるように配向していることがわかる。

【0014】このように、蒸着する基板の材質によって、有機分子の配向性が変化することが分かる。以上銅フタロシアニンを例に挙げて、有機分子の配向性について説明したが、上記のことは、他の有機分子についても同様であり、選択する基板により、配向性が左右される。

【0015】しかし、前記従来の電界効果トランジスタでは、ゲート電極兼基板であるシリコンウエハ表面に形成したシリコン酸化膜を絶縁層として用いており、その表面に有機分子を蒸着することにより活性層を形成しているため、蒸着する際に配向性を高めることは困難である。

【0016】また、近年のリサイクル性向上、廃棄適性向上の流れの中で、電界効果トランジスタの全体を有機物で作製することが望まれており、シリコンウエハに代えて有機材料からなる基板を用いることが、要求されている。しかし、単に有機材料を基板として用いると、その表面に設ける有機分子は、一般的に配向性が低下する。

【0017】一方、前記従来の電界効果トランジスタでは、既述のように基板が限定されてしまうと、ゲート電極兼基板であるシリコンウエハ表面に形成したシリコン酸化膜を絶縁層として用いているため、一旦形成した後は基板から剥離することはできず、その状態のまままで素子として使用するほか使用法が無かった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、有機化合物を用いた、電界効果トランジスタとして利用可能な有機電子素子であって、有機化合物の配向性を良好にさせることで、高性能な有機電子素子を得ることができ、さらには得られる有機電子素子に、軽量で柔軟性に富む等の優れた特性を付与させることも可能な有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記のような良配向性の有機電子素子を種々の電子基板等に転用しうる有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち第1の本発明は、有機半導体膜ないし有機導電性膜前駆体としての有機分子が選択的に良配向性を示す表面を有する基板を選択し、該基板表面にソース電極およびドレイン電極を形成する電極形成工程と、これら両電極に接触するように、前記基板表面に前記有機分子の良配向性膜からなる有機半導体膜を形成する半導体膜等形成工程と、該有機半導体膜ないし有機導電性膜上に絶縁性膜を形成する絶縁性膜形成工程と、該絶縁性膜ないし有機導電性膜上にゲート電極を形成するゲート電極形成工程と、を備えることを特徴とする有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子である。

【0020】第1の本発明においては、ゲート電極や絶縁性膜とは独立した基板を用い、さらに該基板として、有機半導体膜ないし有機導電性膜を形成する際に、有機半導体膜ないし有機導電性膜前駆体としての有機分子が

選択的に良配向性を示す表面を有するものを選択することにより、キャリア移動度（電解効果移動度）の高い高性能な有機電子素子を得ることができる。また、基板材料がシリコンに限定されず、有機材料（例えば、OHPフィルム）を用いることが可能であることから、得られる有機電子素子に、軽量で柔軟性に富む等の優れた特性を付与させることも可能である。

【0021】また、第2の本発明は、第1の本発明の有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子であって、さらに、前記基板の表面に形成されたソース電極、ドレイン電極、有機半導体膜ないし有機導電性膜、絶縁性膜、およびゲート電極からなる有機電子素子を、前記基板から引き剥がす引き剥がし工程を備えることを特徴とする。

【0022】第1の本発明において、ゲート電極や絶縁性膜とは独立した基板を用いているため、得られる有機電子素子は、基板から剥離しても有機電子素子として機能することになる。したがって、第2の本発明においては、形成された有機電子素子部分を基板から剥離することで、所望の電子基板に貼り付けることを可能とする。すなわち、実際に使用する電子基板の表面性状に囚われることなく、有機半導体膜ないし有機導電性膜形成時に良好な配向性を発揮し得る基板を選択することができ、高性能な有機電子素子を容易に製造することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明においては、半導体膜等形成工程で形成される膜が、半導体膜であるか導電性膜（本発明において、「導電性」というときは、絶縁性で無い限り抵抗を有する場合を含む概念とする。）であるかにより、所望の特性の有機電子素子を得ることができる。すなわち、本発明により得られる有機電子素子は、半導体膜等形成工程で形成される膜が、半導体膜である場合には電界効果トランジスタとして、良導電性の膜である場合には導電性の素子として、高抵抗の導電性膜である場合には抵抗体として、それぞれ機能するものとなる。また、さらに改造を加えることにより、コンデンサーやコイルといった素子として機能させることもできる。以下、半導体膜等形成工程で形成される膜が半導体膜である、電界効果トランジスタの場合を例に挙げ、本発明を詳細に説明する。

【0024】＜製造方法の概略＞図1は、本発明の一実施形態である電界効果トランジスタの断面図であり、1は基板、2はソース電極、3はドレイン電極、4は有機半導体膜、5は絶縁性膜、6はゲート電極である。図2(a)～(d)は、図1に示す電界効果トランジスタの製造方法の工程図である。図2にしたがって、本発明の一実施形態である電界効果トランジスタの製造方法について、その概略を説明する。

【0025】まず有機半導体膜前駆体としての有機分子

が選択的に良配向性を示す表面を有する基板1を選択し、該基板1の表面にソース電極2およびドレイン電極3を形成する〔電極形成工程、図2(a)〕。次に、これら両電極2、3に接触するように、基板1の表面に前記有機分子の良配向性膜からなる有機半導体膜4を形成する〔半導体膜形成工程、図2(b)〕。

【0026】そして、有機半導体膜4の上に絶縁性膜5を形成する〔絶縁性膜形成工程、図2(c)〕。次いで、絶縁性膜5の上にゲート電極6を形成する〔ゲート電極形成工程、図2(d)〕。以上の工程により、図1に示す本発明の一実施形態である電界効果トランジスタが製造される。これら各工程の詳細については後述する。

【0027】また、さらに、基板1を、その表面に形成されたソース電極2、ドレイン電極3、有機半導体膜4、絶縁性膜5、およびゲート電極6からなる有機電子素子から引き剥がす引き剥がし工程を経ることで、図2(e)に示すような基板1の無い電界効果トランジスタを製造することもでき、種々の基板等に貼り付けて転用することができる。

【0028】＜製造方法の詳細＞次に、本発明の一実施形態である電界効果トランジスタの製造方法について、その詳細を、各工程に分けて説明する。

(a) 電極形成工程〔図2(a)〕

電極形成工程においては、まず有機半導体膜前駆体としての有機分子が選択的に良配向性を示す表面を有する基板1を選択する。本発明において、有機半導体膜前駆体としての有機分子とは、有機半導体膜4を形成し得る有機分子のことを言い、半導体的特性を有し活性層として有効に働くものであれば如何なるものでもよい。

【0029】有機半導体膜前駆体としての有機分子としては、フタロシアニン(Pc)(例えば、 $H_2Pc$ 、 $CoPc$ 、 $CuPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $MgPc$ 、 $FePc$ 、 $SnPc$ 、 $PtPc$ 、 $AlClPc$ 、 $AlOHPC$ 、 $TiOPc$ 、 $VOPC$ 、 $SnCl_2Pc$ 、 $GaOHPC$ 、 $GaClPc$ 、およびこれらの誘導体等)、チオフェン、ペンタセン、ペリレン、TCNQ(7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン)、アントラセン、およびこれらの誘導体等が挙げられる。

【0030】基板1としては、絶縁性の材料であればい

焼結体や、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリフェニレンスルフィド膜、ポリバラキシレン膜などの各種絶縁性プラスチックなどが使用可能である。

【0031】本発明においては、基板1として、前記有機半導体膜前駆体としての有機分子が良配向性を示す表面を有するものを選択することが必須となる。配向性が良好なものを基板1として選択し、後述の半導体膜形成工程で有機半導体膜を形成した際に、有機分子のうち例えば不飽和環等平面状の部分が、基板1面に対して垂直に近く(略垂直に)並び(配向し)キャリアが移動しやすくなるため、キャリア移動度が向上する。したがって、前記有機半導体膜前駆体としての有機分子の種類に応じて、配向性が良好となるような基板を選択することで、キャリア移動度(電解効果移動度)の高い高性能な有機電子素子を得ることができる。

【0032】ここで、有機分子が「良配向性を示す」あるいは「配向性が良好」とは、有機半導体膜を形成した際に、有機分子が最密充填される状態に配列されることが、あるいは、有機分子が平面状である場合もしくは平面状の部分を有する場合、当該平面が基板1面に対して垂直に近く(略垂直に)並び(配向)することを意味する。特に、フタロシアニン、ペンタセン、TCNQ、チオフェン、アントラセン等のように不飽和環を有する有機分子の場合には、不飽和環の少なくとも1つが、基板面に対する為す角が $45^\circ$ 以上となるように並んでいることが、電極方向に対してキャリアが移動しやすくなるため好ましく、より好ましくは前記為す角が $75^\circ$ 以上となるように並んだ状態である。かかる配向状態は、X線回折分析により確認することができる。

【0033】有機分子が良配向性を示すものとするためには、基板自体、有機分子が良配向性を示すものを選択することのほか、表面に高分子薄膜(特に高分子配向膜)を形成した基板を選択することにより、有機半導体膜の配向性を高めることも可能である。好ましい良配向性を示す有機分子と基板との組み合わせとしては、例えば下記表1に示すものが挙げられるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0034】

【表1】

表 1

有機高分子	基板材料
フタロシアニン	石英ガラス
フタロシアニン	ポリテトラフルオロエチレン配向膜
フタロシアニン	ポリイミド配向膜
チオフェン	ITO
チオフェン	ポリテトラフルオロエチレン配向膜
チオフェン	ポリイミド配向膜
ペンタセン	石英ガラス
ペンタセン	ポリテトラフルオロエチレン配向膜
ペンタセン	ポリイミド配向膜

10

【0035】有機半導体膜前駆体としての有機分子が選択的に良配向性を示す表面を有する基板1を選択した後に、該基板1の表面にソース電極2およびドレイン電極3を形成する。ソース電極2およびドレイン電極3の材料としては、導電性のものであれば無機、有機の何れの材料でも使用可能であり、金、白金、クロム、パラジウム、アルミニウム、インジウム、モリブデン、低抵抗ポリシリコン、低抵抗アモルファスシリコン等の金属や錫酸化物、酸化インジウム、インジウム・錫酸化物（ITO）、ポリアセチレン、ポリピロール等を用いるのが一般的であり、これらの材料を2種以上使用しても差し支えない。勿論、本発明において、両電極2、3の材料として用いることが可能な材料は、これらに限られるものではない。

【0036】両電極2、3としての、これら金属膜、金属酸化膜、あるいは有機物膜を設ける方法としては蒸着、スパッタリング、メッキ、各種CVD成長の方法が挙げられ、本発明においては、いずれの方法を採用してもよい。両電極2、3の厚みとしては、一般に1000

【0037】(b)半導体膜形成工程{図2(b)}半導体膜形成工程においては、ソース電極2およびドレイン電極3に接触するように、基板1の表面に前記有機分子の良配向性膜からなる有機半導体膜4を形成する。有機分子としては、基板1と良配向性な既述の通りのものが用いられるが、当該有機分子としては、有機単結晶であることが好ましい。有機単結晶、とりわけ純度の高い有機単結晶を用いることで、得られる電界効果トランジスタの高性能化を図ることができる。さらに、より大きく成長させた有機単結晶を用いることで、得られる電界効果トランジスタを飛躍的に高性能化することができる。純度の高い有機単結晶を得る方法については、例えば特願平10-354099号に、純度が高くより大きく成長させた有機単結晶を得る方法については、例えば特願2000-178011号に、それぞれ記載されている。

【0038】有機半導体膜4の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレ

ーティング法、CVD法、および、スパッタリング法等が挙げられ、材料に応じて選択することができる。有機半導体膜4の膜厚としては、特に制限はない。最終的に得られる電界効果トランジスタの特性は、有機半導体膜4の膜厚に大きく左右される場合が多く、好ましい膜厚としては、有機半導体膜の種類により異なるが、一般に3000オングストローム以下が好ましく、10~500オングストロームの範囲であることがより好ましい。

【0039】(c)絶縁性膜形成工程{図2(c)}

絶縁性膜形成工程においては、有機半導体膜4上に絶縁性膜5を形成する。絶縁性膜5の材料としては、絶縁性のものであれば無機、有機の何れの材料でも使用可能であり、一般的には酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシレン、ポリアクリロニトリルおよび各種絶縁性LB膜等が用いられ、これらの材料を2つ以上併用してもよい。

【0040】絶縁性膜5の形成方法としては、特に制限はなく、例えばCVD法、プラズマCVD法、プラズマ重合法、蒸着法、スピンコーティング法、ディッピング法、クラスタイオンビーム蒸着法およびLB法などが挙げられ、本発明においては何れの方法も適用可能である。絶縁性膜5の厚みとしては、材料の絶縁性にも依存するが、一般的には5μm以下が好ましく、0.5~3μmの範囲であることがより好ましい。

【0041】(d)ゲート電極形成工程{図2(d)}

ゲート電極形成工程においては、絶縁性膜上にゲート電極6を形成する。ゲート電極6の材料としては、導電性のものであれば無機、有機の何れの材料でも使用可能であり、前記ソース電極2およびドレイン電極3の材料として挙げられたものが、好適に使用される。また、ゲート電極6の形成方法も前記ソース電極2およびドレイン電極3と同様の方法を挙げることができる。以上の各工程を経て、電界効果トランジスタが製造される。

【0042】(e)引き剥がし工程{図2(e)}

上記の各工程で、基板1に貼り付いた状態の電界効果トランジスタが製造されるが、本発明においては、基板1に電界効果トランジスタの素子としての機能を一切持たせていないことから、当該基板1を除いた状態でも電界



効果トランジスタとして機能する。したがって、上記の各工程を経た後、必要に応じて引き剥がし工程を行う。

【0043】引き剥がし工程においては、基板1の表面に形成されたソース電極2、ドレイン電極3、有機半導体膜4、絶縁性膜5、およびゲート電極6からなる有機電子素子を、基板1から引き剥がす。一般的に用いられている図9や図10で示されるような電界効果トランジスタでは、Si基板(シリコンウエハ)をゲート電極とし、Si基板表面を酸化させることにより絶縁層を形成している。つまり、ゲート電極と絶縁層とが一体化しているため剥離することは不可能であった。しかし、本発明では、積層構造を変え、基板とは独立した絶縁層が設けられているため、電界効果トランジスタを剥離することが可能である。

【0044】なお、基板1において、表面に高分子薄膜を形成する場合には、当該高分子薄膜として、剥離しやすいポリテトラフルオロエチレン層などを設けると、容易に電界効果トランジスタを基板1から剥離することが可能となる。剥離した電界効果トランジスタは、他の電子基板等に貼り付けて使用することができる。すなわち、実際に使用する電子基板の表面性状に囚われることなく、有機半導体膜形成時に良好な配向性を発揮し得る基板を選択することができ、高性能な有機電子素子を容易に製造することができる。

【0045】以上、電界効果トランジスタの場合を例に挙げ、本発明を説明したが、他の素子を得る場合にも、有機半導体の種類を適宜選択し、電界効果トランジスタ製造における半導体膜形成工程(本発明における半導体膜等形成工程)で形成される膜を有機導電性膜とすることにより、上記同様の操作で製造することができる。

#### 【0046】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明は、これをもって限定されるものではない。なお、以下の実施例は、図2を用いて電界効果トランジスタの製造方法を説明する。

#### 【0047】(実施例1)

##### <電界効果トランジスタの製造>

##### (a) 電極形成工程

基板1として石英ガラス(7.5×2.5×1mm)を用い、その表面に図2(a)に示すように、厚さ200オングストロームの金膜を蒸着し、ソース電極2(0.5×20mm)およびドレイン電極3(0.5×20mm)を形成した。

##### 【0048】(b) 半導体膜形成工程

$$I_{DS} = (WC/2L) \mu (V_G - V_0)^2 \dots \dots \text{式(1)}$$

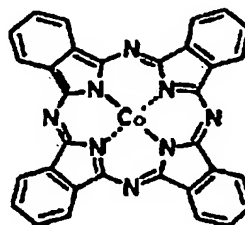
上記式(1)中、Wはチャンネル幅、Lはチャンネル長、および、Cはゲート誘電体の単位面積あたりのキャパシタンス(12nF/cm<sup>2</sup>)である。

【0055】上記式(1)を用いてキャリア移動度μを計算するには、以下のようにして行う。まず、測定値が

1.  $3.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $10^{-5}$  トール)の真空中で図2(a)に示すようにソース電極2およびドレイン電極3が形成された基板1の表面に、下記構造式で表される市販のコバルトフタロシアニンを厚さが0.1μmになるように蒸着し、図2(b)に示すように有機半導体膜4を形成した。

#### 【0049】

##### 【化1】



【0050】この状態で有機半導体膜4の配向性を調べるため、X線回折分析を行った。結果(XRD)を図3に示す。この結果から、2θが約6.8°付近に鋭いピークが観測され、面間隔が13オングストローム程度であり、コバルトフタロシアニンの不飽和環と基板面とがほぼ垂直になっており、コバルトフタロシアニンの分子が良好に配向していることがわかる。

##### 【0051】(c) 絶縁性膜形成工程

ポリブレン CRS(商品名、信越化学社製、シアノ樹脂)の15%(質量基準)アセトニトリル溶液を、図2(b)に示す状態の有機半導体膜4上にスピンコートし、図2(c)に示すように絶縁性膜5を形成した。このときスピンコートは、回転数:4000rpm、回転時間:60秒の条件で、大気中で行った。スピンコートの後、100℃に保った炉の中で30分間放置し、十分に乾燥させた。

##### 【0052】(d) ゲート電極形成工程

図2(c)に示す状態の絶縁性膜5上に、図2(d)に示すように、厚さ200オングストロームの金膜を蒸着し、ゲート電極6(1×0.1mm)を形成した。

【0053】以上のようにして、図1に示される断面構成の電界効果トランジスタを製造した。得られた電界効果トランジスタは、チャンネル幅(W)が1000μm、チャンネル長(L)が15μmである。

【0054】<電気特性の評価>得られた実施例1の電界効果トランジスタの電気特性を図4に示す。当該電界効果トランジスタのキャリア移動度(電解効果移動度)は次の式(1)を用いて計算した。

ら $I_{DS}=0$ まで外挿することによって、飽和領域におけるドレイン-ソース間電流( $I_{DS}$ )の平方根と、デバイスのゲート電圧( $V_G$ )との間の関係から、デバイスのしきい値電圧( $V_0$ )を決定する。飽和領域における $I_{DS}$ は、与えられた $V_G$ におけるドレイン-ソース間電圧

( $V_{DS}$ ) と  $I_{DS}$  との関係を観測することによって決定される。飽和領域における  $I_{DS}$  とは、 $V_{DS}$  を増大させても  $I_{DS}$  が増大しなくなるところである。飽和領域における  $I_{DS}$  は  $V_G$  とともに変動する。なお、 $V_0$  を決定する方法は当業者に周知である。以上のようにして求められたキャリア移動度  $\mu$  は、およそ  $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0056】(比較例1) 実施例1において、基板1として、石英ガラスの代わりにポリメチルメタクリレートを用いた他は、実施例1と同様にして「(a) 電極形成工程」および「(b) 半導体膜形成工程」の操作を行った。

【0057】この状態で有機半導体膜4の配向性を調べるため、X線回折分析を行った。結果(XRD)を図5に示す。この結果から、明確なピークは見られず、分子はほぼランダムに配置しており、コバルトフタロシアニンの分子がほとんど配向していないことがわかる。

【0058】さらに、実施例1と同様にして「(c) 絶縁性膜形成工程」および「(d) ゲート電極形成工程」の操作を行い、図1に示される断面構成の電界効果トランジスタを製造した。得られた比較例1の電界効果トランジスタについて、実施例1と同様にしてその電気特性を測定した。その結果、キャリア移動度  $\mu$  は、およそ  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0059】(実施例2) 実施例1において、基板1として、石英ガラスの代わりに、石英ガラス基板上にポリテトラフルオロエチレン膜をラビング法によって作製した配向膜を形成したものをを用いた他は、実施例1と同様にして「(a) 電極形成工程」および「(b) 半導体膜形成工程」の操作を行った。

【0060】この状態で有機半導体膜4の配向性を調べるため、X線回折分析を行った。結果(XRD)を図6に示す。この結果から、 $2\theta$  が約  $6.8^\circ$  付近に鋭いピークが観測され、面間隔が13オングストローム程度であり、コバルトフタロシアニンの不飽和環と基板面とがほぼ垂直になっており、コバルトフタロシアニンの分子が良好に配向していることがわかる。

【0061】さらに、実施例1と同様にして「(c) 絶縁性膜形成工程」および「(d) ゲート電極形成工程」の操作を行い、図1に示される断面構成の電界効果トランジスタを製造した。得られた実施例2の電界効果トランジスタについて、実施例1と同様にしてその電気特性を測定した。その結果、キャリア移動度  $\mu$  は、およそ  $2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0062】(比較例2) 実施例1において、基板1として、石英ガラスの代わりに、石英ガラス基板上に表面の配向処理を施さないポリテトラフルオロエチレン膜を形成したものをを用いた他は、実施例1と同様にして「(a) 電極形成工程」および「(b) 半導体膜形成工程」の操作を行った。

【0063】この状態で有機半導体膜4の配向性を調べるため、X線回折分析を行った。結果(XRD)を図7に示す。この結果から、明確なピークは見られず、分子はほぼランダムに配置しており、コバルトフタロシアニンの分子がほとんど配向していないことがわかる。

【0064】さらに、実施例1と同様にして「(c) 絶縁性膜形成工程」および「(d) ゲート電極形成工程」の操作を行い、図1に示される断面構成の電界効果トランジスタを製造した。得られた比較例2の電界効果トランジスタについて、実施例1と同様にしてその電気特性を測定した。その結果、キャリア移動度  $\mu$  は、およそ  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0065】(実施例3) 実施例1と同様にして「(a) 電極形成工程」の操作を行った。さらに、実施例1において、市販のコバルトフタロシアニンの代わりに、下記方法により製造した有機単結晶としたコバルトフタロシアニンをを用いた他は、実施例1と同様にして「(b) 半導体膜形成工程」の操作を行った。

【0066】(製造方法) 市販のアントラセン(Alrich社製)2重量部に対し、コバルトフタロシアニン(東京化学社製)0.005重量部をガラスアンプルに封入し、下部高温端が  $220^\circ\text{C}$ 、上部低温端が  $210^\circ\text{C}$  になるように昇温した。その後、熱源の電流値を調整し、 $\Delta T = 2^\circ\text{C} / \text{h}$  で徐冷した。冷却後の単結晶の取り込まれたアントラセン固体について、アセトンを用いてソックスレー抽出を24時間行った。その結果、約  $5 \times 0.1 \times 0.1 \text{ (mm)}$  の単結晶(有機単結晶)が得られた。得られた単結晶について、X線回折測定を行った結果、 $\beta$ 型であることがわかった。

【0067】この状態で有機半導体膜4の配向性を調べるため、X線回折分析を行った。結果(XRD)を図8に示す。この結果から、 $2\theta$  が約  $6.8^\circ$  付近に鋭いピークが観測され、面間隔が13オングストローム程度であり、コバルトフタロシアニンの不飽和環と基板面とがほぼ垂直になっており、コバルトフタロシアニンの分子が良好に配向していることがわかる。

【0068】さらに、実施例1と同様にして「(c) 絶縁性膜形成工程」および「(d) ゲート電極形成工程」の操作を行い、図1に示される断面構成の電界効果トランジスタを製造した。得られた実施例3の電界効果トランジスタについて、実施例1と同様にしてその電気特性を測定した。その結果、キャリア移動度  $\mu$  は、およそ  $1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0069】(実施例4) 実施例2で製造した電界効果トランジスタについて、ソース電極2、ドレイン電極3および有機半導体膜4からなる面と、基板1表面に形成されたポリテトラフルオロエチレン層の面と、を剝離した。基板1の剝離後の電界効果トランジスタを、PMM A基板上にゲート電極6の面で張り付け、実施例1と同様にしてその電気特性を測定した。その結果、キャリア

移動度  $\mu$  は、およそ  $2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0070】（実施例5）実施例1と同様にして「（a）電極形成工程」の操作を行った。さらに、実施例1において、市販のコバルトフタロシアニンの代わりに、ペンタセンを用いた他は、実施例1と同様にして「（b）半導体膜形成工程」の操作を行った。

【0071】この状態で有機半導体膜4の配向性を調べるため、X線回折分析を行った。結果（XRD）を図9に示す。この結果から、 $2\theta$  が約  $5.9^\circ$  付近に鋭いピークが観測され、面間隔が15オングストローム程度であり、ペンタセンの不飽和環と基板面とがほぼ垂直になっており、ペンタセンの分子が良好に配向していることがわかる。

【0072】さらに、実施例1と同様にして「（c）絶縁性膜形成工程」および「（d）ゲート電極形成工程」の操作を行い、図1に示される断面構成の電界効果トランジスタを製造した。得られた実施例5の電界効果トランジスタについて、実施例1と同様にしてその電気特性を測定した。その結果、キャリア移動度  $\mu$  は、およそ  $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0073】（比較例3）実施例5において、基板1として、石英ガラスの代わりにポリメチルメタクリレートを用いた他は、実施例1と同様にして「（a）電極形成工程」および「（b）半導体膜形成工程」の操作を行った。

【0074】この状態で有機半導体膜4の配向性を調べるため、X線回折分析を行った。結果（XRD）を図10に示す。この結果から、明確なピークは見られず、分子はほぼランダムに配置しており、ペンタセンの分子がほとんど配向していないことがわかる。

【0075】さらに、実施例1と同様にして「（c）絶縁性膜形成工程」および「（d）ゲート電極形成工程」の操作を行い、図1に示される断面構成の電界効果トランジスタを製造した。得られた比較例3の電界効果トランジスタについて、実施例1と同様にしてその電気特性を測定した。その結果、キャリア移動度  $\mu$  は、およそ  $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

【0076】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、有機化合物を用いた、電界効果トランジスタとして利用可能な有機電子素子であって、有機化合物の配向性を良好にさせることで、高性能な有機電子素子を得ることができ、さらには得られる有機電子素子に、軽量で柔軟性に富む等の優れた特性を付与させることも可能な有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子を提供することができる。また、他の本発明によれば、上記のような良配向性の有機電子素子を種々の電子基板等に転用しうる有機電子素子の製造方法、および、該製造方法により製造された有機電子素子を提供す

ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態である電界効果トランジスタの断面図である。

【図2】 本発明の一実施形態である電界効果トランジスタの製造方法の工程図である。

【図3】 実施例における有機半導体膜の配向性を調べるためのX線回折分析結果（XRD）を示すグラフである。

【図4】 実施例の電界効果トランジスタの電気特性を示すグラフである。

【図5】 他の比較例における有機半導体膜の配向性を調べるためのX線回折分析結果（XRD）を示すグラフである。

【図6】 他の実施例における有機半導体膜の配向性を調べるためのX線回折分析結果（XRD）を示すグラフである。

【図7】 他の比較例における有機半導体膜の配向性を調べるためのX線回折分析結果（XRD）を示すグラフである。

【図8】 さらに他の実施例における有機半導体膜の配向性を調べるためのX線回折分析結果（XRD）を示すグラフである。

【図9】 さらにまた他の実施例における有機半導体膜の配向性を調べるためのX線回折分析結果（XRD）を示すグラフである。

【図10】 さらに他の比較例における有機半導体膜の配向性を調べるためのX線回折分析結果（XRD）を示すグラフである。

【図11】 ポリチオフェンを活性層に用いた従来の電界効果トランジスタの断面図である。

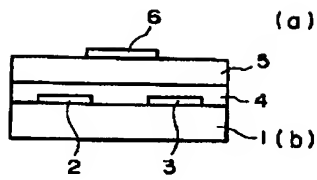
【図12】 オリゴチオフェンを活性層に用いた電界効果トランジスタの断面図である。

【図13】 ポリテトラフルオロエチレンの配向膜表面における銅フタロシアニンの分子の偏角吸収スペクトル測定である。

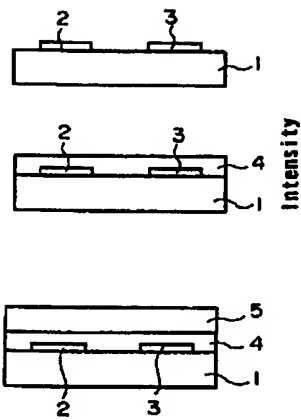
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ソース電極
- 3 ドレイン電極
- 4 有機半導体膜
- 5 絶縁性膜
- 6 ゲート電極
- 91, 101 活性層
- 92, 102 ソース電極
- 93, 103 ドレイン電極
- 94, 104 シリコン酸化膜
- 95, 105 シリコンウエハ
- 96, 106 電極

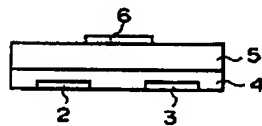
【図 1】



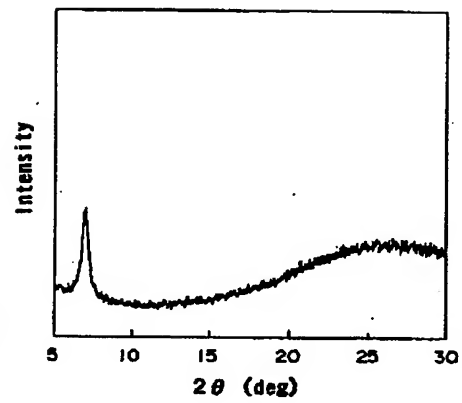
【図 2】



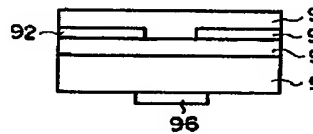
(e)



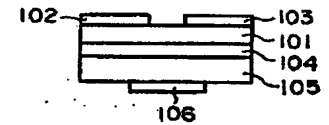
【図 3】



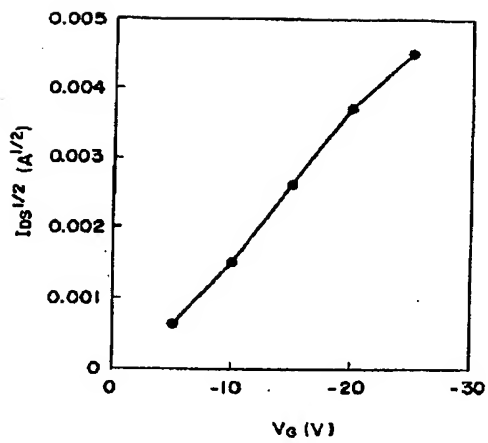
【図 1 1】



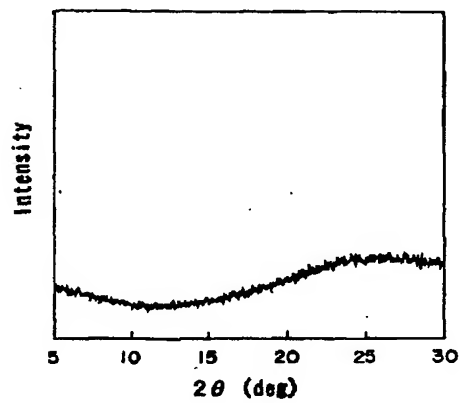
【図 1 2】



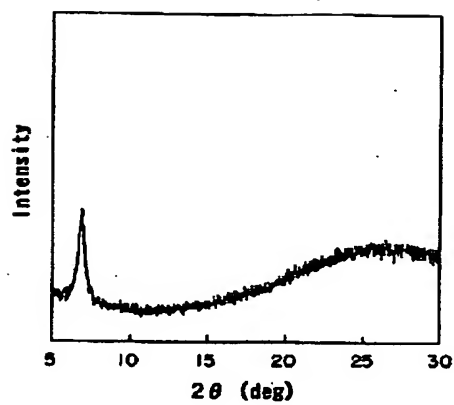
【図 4】



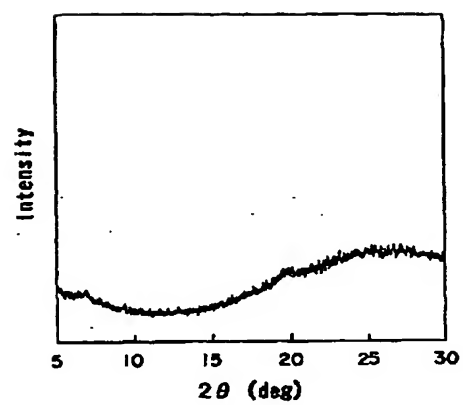
【図 5】



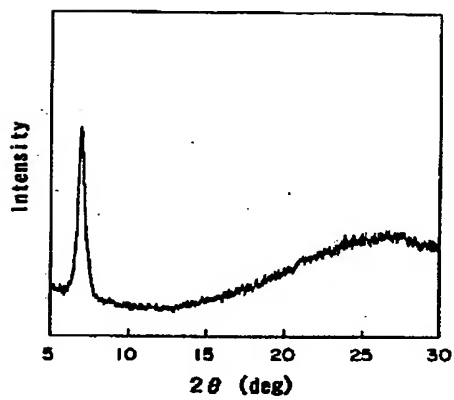
【図 6】



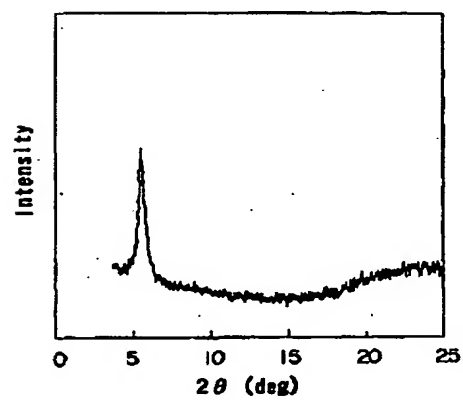
【図 7】



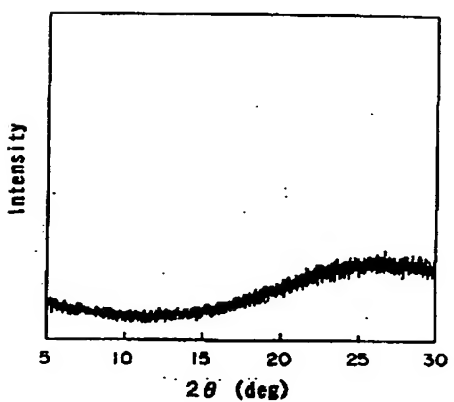
【図 8】



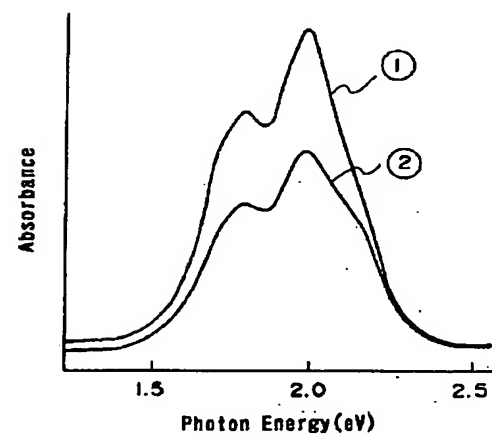
【図 9】



【図 10】



【図 13】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I H O 1 L 29/78	ターマコード* (参考)
(72) 発明者 丸山 達哉 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内		F ターム (参考)	5F045 AA03 AB40 AF07 BB16 DA61 5F103 AA01 AA02 AA04 AA06 AA08 DD25 GG01 LL07 RR05
(72) 発明者 宮原 知子 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内			5F110 AA30 CC05 DD01 DD02 DD03 DD06 DD12 EE01 EE02 EE03 EE04 EE07 EE08 EE09 EE42
(72) 発明者 清水 正昭 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクナかい 富士ゼロックス株式会社内			EE43 EE44 EE45 FFO1 FF02 FF03 FF27 FF29 FF30 GG05 GG12 GG24 GG25 GG28 GG29 GG42 GG43 GG44 HK01 HK02 HK03 HK04 HK07 HK09 HK14 HK16 HK32 HK33 HK34 QQ16